

6. Мельник, А.П. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини [Текст]: навч. Посібник / А.П. Мельник, О.П. Чумак, Т.О. Березка – Х.: Курсор, 2004. – 277 с.
7. Diacylglycerol Oil / Yoshihisa Katsuragi, Takuji Yasukawa, Noboru Matsuo, et al. - Illinois : AOCS press, 2004.
8. Yang, T. Diacylglycerols from butterfat: production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties / Yang, T., Zhang, H., Mu, H., et al. – 2004. – J Am Oil Chem Soc 81 (10), 979–987.
9. Singh C.P. Synthesis of mono- and diglycerides in water-in-oil microemulsions / C.P. Singh, D.O. Shah // JAOCS. – 1994. – № 6. – P. 583 – 587.
10. Пат. 3743512 США, МКИА21D2/16. Monoglyceride product and method of preparing the same / Francis F. Hansen, Ethel F. Hansen; Walla Walla, Wash. – № 688024; заявл. 5.12.67; опубл. 16.09.70. – 8 с.

У статті досліджено вплив поверхнево-активних сполук на інтенсифікацію процесу окиснення етилбензолу та створення бінарних каталітичних систем на основі промислових каталізаторів окиснення. Одержані результати демонструють підвищення ефективності застосування досліджуваних каталітичних систем та зростання продуктивності реакційного об'єму. Представлені дані доповнюють механізм дії бінарних каталітичних систем соль металу змінної валентності – поверхнево-активна сполука

Ключові слова: окиснення, етилбензол, поверхнево-активні сполуки, каталітичні системи, гідропероксид етилбензолу, ацетофенон

В статье исследовано влияние поверхностно – активных веществ на интенсификацию процесса окисления этилбензола и создание бинарных каталитических систем на базе промышленных катализаторов окисления. Полученные результаты демонстрируют повышение эффективности использования изученных каталитических систем и повышение продуктивности реакционного объема. Представленные данные дополняют механизм действия бинарных каталитических систем соль металла сменной валентности – поверхностно-активное соединение

Ключевые слова: окисление, этилбензол, поверхностно – активные вещества, каталитические системы, гидропероксид этилбензола, ацетофенон

УДК 661.74

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ГОМОГЕНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

В. В. Реутський

Асистент*

E-mail: gib1986@gmail.com

В. Л. СтарчевськийДоктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри*

E-mail: vstarch@polynet.lviv.ua

*Кафедра загальної хімії

Національний університет

«Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів,

Україна, 79013

1. Вступ

Практичне значення процесів окиснення у виробництві основного органічного та нафтохімічного синтезу важко переоцінити. Їх першорядну роль обумовили наступні причини:

1. Велика цінність сполук, отриманих окисненням (спиртів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот та їх ангідридів, а-оксидів, нітрів та ін.) і проміжними продуктами органічного синтезу, розчинниками, мономерами і вихідними речовинами для виробництва полімерних матеріалів, пластифікаторів і т.д.
2. Широке різноманіття реакцій окиснення, до яких здатні багато органічних речовин, у тому числі вуглеводні всіх класів. Це дозволяє використовувати процеси окиснення для первинної переробки вуглеводневої сировини і одержувати на їх основі велику кількість цінних речовин.

3. Доступність і низька вартість більшості окиснювальних реагентів, серед яких головне місце займає кисень повітря. Це визначає більш високу економічність синтезу деяких продуктів методами окиснення в порівнянні з іншими можливими методами їх одержання.

Окисні процеси одержали широке поширення в органічному синтезі, часто замінюючи менш економічні способи виробництва багатьох продуктів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Більшість процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів відбувається у присутності гомогенних каталізаторів, якими найчастіше є солі металів змінної валентності. Вплив гомогенних каталізаторів на рідиннофазне окиснення органічних речовин пов'язують як з вибіркоким прискоренням (гальмуван-

ням) окремих елементарних реакцій, так і з реалізацією нових шляхів хімічних перетворень. Метали змінної валентності (МЗВ) беруть участь у всіх елементарних стадіях процесу – зародженні, продовженні, виродженому розгалуженні та обриві ланцюгів, що зумовлює їх вплив на швидкість і селективність процесу окиснення, або сприяти протіканню неланцюгового (внутрісферного) селективного каталітичного процесу. Прискорення процесу окиснення солями МЗВ пов'язане із їх участю в елементарних стадіях утворення вільних радикалів.

Зародження і розгалуження ланцюгів у присутності солей МЗВ відбувається через утворення проміжного комплексу з переносом заряду між каталізатором і молекулою кисню чи гідропероксиду, внаслідок чого відбувається активація молекул, що реагують. При ініціюванні ланцюгів активність каталізатора насамперед залежить від його окисно-відновного потенціалу та здатності катіону металу віддавати і приймати електрон. Ініціювання ланцюгів за участю каталізаторів може відбуватися при безпосередній взаємодії молекули субстрату та катіону МЗВ у вищому ступені окиснення. Така схема стадійної активації кисню і вуглеводню дозволяє в ряді випадків задовільно пояснити закономірності каталітичного ініціювання реакції окиснення, проте більшість теоретичних і експериментальних даних вказують на одночасну активацію молекул кисню та вуглеводню на одному реакційному центрі – катіоні МЗВ:

Слід наголосити, що присутність органічних сполук, які здатні координуватися на іоні металу, може сприяти активації молекулярного кисню.

Незважаючи на можливість генерування вільних радикалів за безпосередньою реакцією між солями МЗВ і вуглеводнями, ініціюючи дію вищевказаних каталізаторів, насамперед, пов'язують з їх участю в прискоренні розкладу пероксидних сполук, а також із взаємодією іону МЗВ у вищому валентному стані з кисневмісними продуктами.

Процес рідинно-фазного окиснення етилбензолу являє собою класичний варіант рідинно-фазного, радикально-ланцюгового процесу. Тобто відрізняється низькою конверсією вихідних речовин та складністю керування селективністю утворених продуктів. Промислово реалізовані варіанти цього процесу можуть досягати значень конверсії – до 10-15%. Дане значення конверсії забезпечується тим, що процес проводять у декількох (до 6) послідовних реакторах з проміжним вилученням гідропероксиду етилбензолу (ГПЕБ), при цьому конверсія в одному реакторі становить 3-4%. Також слід зазначити, що в літературі можна знайти данні про досягнення конверсії етилбензолу до 80% і селективністю за ГПЕБ до 90%, проте у цих роботах одержаний гідропероксид одразу ж зв'язується і таким чином виводиться з реакції окиснення. Подальша переробка зв'язаного таким чином ГПЕБ є дуже важкою та капіталоемкою, а для деяких процесів і неможливою. Дотогож варто відмітити, що середня тривалість таких процесів становить близько 30 годин, що суттєво зменшує показники продуктивності реакційного обладнання.

У літературі присутні данні про застосування бікомпонентних каталітичних систем, які разом із сіллю МЗВ містили неорганічні солі натрію, калію та кальцію.

Застосування цих солей дозволило підвищити конверсію процесу окиснення і також збільшити селективність за ГПЕБ.

3. Ціль и задачі дослідження

Попередні роботи показали вплив поверхнево-активних сполук на процеси рідинно-фазного окиснення вуглеводнів, тому доцільним було вивчити вплив застосування ПАС у якості каталітичних добавок на процес рідинно-фазного окиснення етилбензолу, а також спробувати створити нові селективні бінарні каталітичні системи на основі промислових каталізаторів окиснення етилбензолу (нафтенату та ацетату кобальта).

4. Методики проведення експериментів

Закономірності рідиннофазного окиснення етилбензолу в присутності промислових каталізаторів [НК та АК] вивчали при температурі 403 К і тиску 4,0-4,5 МПа. Концентрація солі МЗВ становила $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Закономірності рідиннофазного окиснення етилбензолу в присутності каталітичних систем [сіль МЗВ – поверхнево-активна сполука] вивчали при температурі 403 К і тиску 4,0 -4,5 МПа. Концентрація солі МЗВ становила $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Масове співвідношення сіль МЗВ/ПАС становило 1/1. У якості солі МЗВ використовували промислові каталізатори – нафтенат кобальту (НК) та ацетат кобальту (АК).

Результати отримані при окисненні етилбензолу у присутності каталітичних систем [НК – ПАС; АК – ПАС] порівнювалися з тими показниками, які було досягнуто при окисненні етилбензолу у присутності індивідуального промислового каталізатора за таких самих умов

Концентрацію ГПЕБ визначали титриметрично, концентрацію ацетофенону (АФ) та метилфенілкарбінолу (МФК) – за допомогою газо-рідинної хроматографії.

5. Результати та їх обговорення

Попередньо логічно було визначити вплив промислових каталізаторів окиснення (нафтенату кобальту та ацетату кобальту) на перебіг рідинно-фазного окиснення етилбензолу.

Як видно із табл. 1 обидва промислові каталізатори значно прискорюють реакцію окиснення ЕБ. Проте варто відзначити різницю у механізмах впливу каталізаторів. При окисненні етилбензолу найбільш енергетично вигідним маршрутом є окиснення ЕБ до кетону (АФ). Таким чином, застосування АК дозволяє значно прискорити пряму реакцію окиснення. АК утворює активний каталітичний комплекс з органічним субстратом, тобто вступає в реакцію з ГПЕБ, а не з етилбензолом (концентрація ГПЕБ – співрозмірна до концентрації ГПЕБ при термічному окисненні).

Таблиця 1

Вплив каталізаторів на процес окиснення етилбензола. P=4-4,5 Мпа, T=403K

Кат	Час, хв	C(ГПЕБ) моль/л	C(АФ) моль/л	C(МФК) моль/л	конверсія ЕБ	S (АФ)	S (МФК)	S (ГПЕБ)
терм	10	0.0065	сліди	сліди	0.08	-	-	-
	60	0.007	сліди	сліди	0.09	-	-	-
	180	0.014	сліди	сліди	0.17	-	-	-
	240	0.015	сліди	сліди	0.18	-	-	-
НК	10	0,0055	0,0107	0,00328	0,24	54,93	16,84	28,23
	60	0,028	0,0299	0,01144	0,85	43,12	16,50	40,38
	180	0,0675	0,0887	0,01816	2,15	50,87	10,42	38,71
	240	0,067	0,1307	0,02584	2,75	58,47	11,56	29,97
АК	10	0,007	0,0146	0,00184	0,29	62,29	7,85	29,86
	60	0,009	0,6025	0,1908	9,87	75,10	23,78	1,12
	180	0,017	0,8745	0,1236	12,49	86,15	12,18	1,67
	240	0,019	1,2745	0,1492	17,75	88,34	10,34	1,32

Механізм дії НК відрізняється тим, що утворення активний каталітичний комплекс НК – органічний субстрат сприяє утворенню ГПЕБ зсуваючи селективність процесу і направляючи його по менш енергетично вигідному маршруту.

ГПЕБ і АФ є цінними проміжними продуктами органічного синтезу, тому доцільно було вивчити вплив застосування ПАС різної природи у якості каталітичних добавок до обох каталізаторів.

не індивідуальна сполука, а комплекс між сіллю металу змінної валентності та органічною добавкою. Також характерною особливістю використання ПГ у якості каталітичної добавки є те, що максимальне значення концентрації ГПЕБ у реакційній суміші досягається раніше у порівнянні з використанням індивідуального НК та/або термального окиснення етилбензолу

Застосування ПГ у якості каталітичної добавки зсуває співвідношення спирт (МФК)/кетон (АФ) у сторону утворення спирту (у порівнянні з чистим НК). Також у присутності бінарної каталітичної системи ПГ – НК спостерігається збільшення концентрації ГПЕБ у продуктах реакції. А також зростання селективності за ГПЕБ (у порівнянні з іншими досліджуваними системами), що дозволяє рекомендувати використання данної каталітичної системи для процесу одержання ГПЕБ з подальшим його використанням у халкон-процесі.

Використання у якості каталітичної добавки до НК хромоксану збільшує середню швидкість накопичення продуктів реакції. Хромоксан впливає на співвідношення окисної та відновлювальної форми

Таблиця 2

Окиснення етилбензолу у присутності бінарних каталітичних систем (МЗВ-ПАС) P=4-4,5 Мпа, T=403 K. МЗВ –нафтенат кобальта

Кат	Час, хв	C(ГПЕБ) моль/л	C(АФ) моль/л	C(МФК) моль/л	конверсія ЕБ	S (АФ)	S (МФК)	S (ГПЕБ)
НК	10	0,006	0,011	0,003	0,24	54,93	16,84	28,23
	60	0,028	0,03	0,011	0,85	43,12	16,50	40,38
	180	0,068	0,089	0,018	2,15	50,87	10,42	38,71
	240	0,067	0,131	0,026	2,75	58,47	11,56	29,97
НК+ПГ	10	0,012	0,012	0,0009	0,3	49,50	2,66	47,84
	60	0,055	0,036	0,0013	1,13	39,12	1,48	59,39
	180	0,124	0,08	0,0052	2,58	38,33	2,48	59,19
	240	0,157	0,227	0,051	5,35	52,16	11,76	36,08
НК+Х	10	0,012	0,013	0,004	0,35	44,44	13,89	41,67
	60	0,042	0,032	0,005	0,98	40,28	6,85	52,87
	180	0,069	0,207	0,006	3,46	73,44	2,02	24,54
	240	0,087	0,259	0,006	4,31	73,71	1,62	24,67
НК+ЦЕЕ	10	Сліди	0,013	0,004	0,19	76,19	23,81	сліди
	60	Сліди	0,022	0,006	0,33	79,77	20,23	сліди
	180	Сліди	0,039	0,009	0,59	80,07	19,93	сліди
	240	Сліди	0,047	0,012	0,72	79,23	20,77	сліди

В результаті досліджень (табл. 3) встановлено, що у присутності каталітичної системи нафтенат Со – ПГ швидкість утворення ГПЕБ зростає, що свідчить про те, що присутність ПГ збільшує кількість розчиненого кисню у системі. Однак, враховуючи, що вплив каталітичної системи на процес окиснення є менший, ніж сумарний вплив нафтенату Со і ПГ, можна припустити, що у реакційній суміші відбувається реакція комплексоутворення за участю нафтенату Со і ПГ і каталізатором процесу окиснення в даному випадку є

каталізатора зсуваючи рівновагу у бік утворення Co^{3+} , що в свою чергу призводить до зростання молекулярної складової у процесі окиснення. При цьому при порівнянні впливу каталітичних добавок слід зауважити, що навідміну від ПГ основним продуктом окиснення в цьому випадку є АФ, а кількість утвореного ГПЕБ приблизно відповідає кількості ГПЕБ, який утворюється при застосуванні у якості каталізатора індивідуального НК. Хромоксан у якості каталітичної добавки зсуває рівновагу у бік утворення кетону, що дозволяє рекомендувати застосування каталітичної системи НК – хромоксан у процесі одержання ацетофенону.

Результати одержані при застосуванні системи нафтенат Со – ЦЕЕ також відповідають літературним даним (рис. 1), адже ЦЕЕ містить потрійний зв'язок, і за своєю структурою є інгібітором процесу окиснення

Закономірності рідиннофазного окиснення етилбензолу в присутності каталітичних систем [сіль МЗВ – поверхнево-активна сполука] вивчали при температурі 403K і тиску $4,0_3$ -4,5 МПа. Концентрація солі МЗВ становила $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Масове співвідношення сіль МЗВ/ПАС становило 1/1. У якості солі МЗВ використовували промисловий каталізатор – ацетат кобальта.

Результати отримані при окисненні етилбензолу у присутності каталітичних систем [НК –ПАС]

порівнювалися з тими показниками, які було досягнуто при окисненні циклогексану у присутності індивідуального АК за таких самих умов.

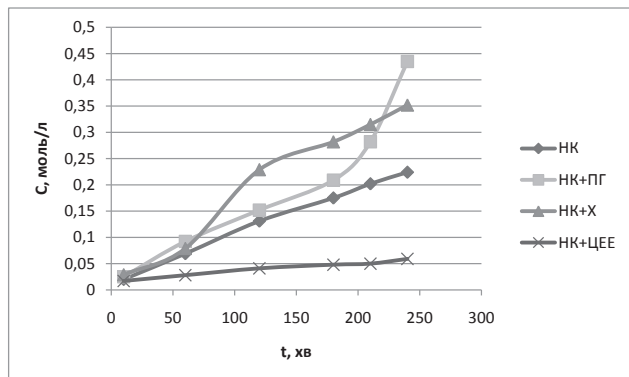


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення продуктів реакції. Катализатори – НК; НК+ПГ, 1/1; НК+Х, 1/1 - Залежність концентрації продуктів С від часу t

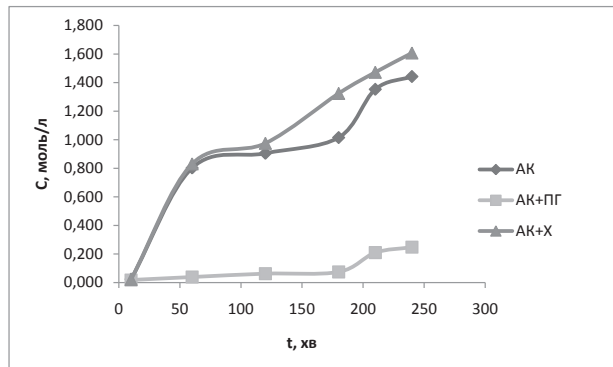


Рис. 2. Кінетичні криві накопичення продуктів реакції. Катализатори – АК; АК+ПГ, 1/1; АК+Х, 1/1- залежність концентрації продуктів реакції С від часу t

Таблиця 5

Кінетичні параметри реакції окиснення етилбензолу

Катализатор	Середня швидкість накопичення продуктів (моль/л*с)	Ефективна константа швидкості накопичення продуктів
Ацетат кобальта	$30 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
АК+ПГ	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
АК+хромоксан	$34 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 3
Кінетичні параметри реакції окиснення етилбензолу

Катализатор	Середня швидкість накопичення продуктів (моль/л*с)	Ефективна константа швидкості накопичення продуктів
Нафтенат кобальту	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Со+ПГ	$12 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Со+хромоксан	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Со+ЦЕЕ	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$

Як видно з даних наведених в табл. 4 і 5 застосування у якості катализатора АК збільшує швидкість реакції окиснення етилбензолу дозволяючи досягнути конверсії > 15%. В той самий час збільшення швидкості окиснення досягається за рахунок зростання швидкості утворення вторинних продуктів окиснення - ацетофенону та метилфенілкарбінолу. Швидкість утворення ГПЕБ при цьому зменшується у порівнянні із застосуванням у якості катализатора НК.

При застосуванні каталітичної системи АК – ПГ, незважаючи на те, що відносна константа накопичення продуктів реакції майже не змінюється, відносна швидкість накопичення продуктів зменшується на порядок, у порівнянні із окисненням етилбензолу при застосуванні у якості катализатора індивідуального АК. Це можна пояснити тим, що між ПГ, АК та субстратом відбувається реакція, у результаті якої утворюється малоактивний комплекс, що в подальшому майже не приймає участь у реакції окиснення.

Порівнюючи дані одержані у присутності індивідуального АК та системи АК-ПГ видно що швидкість та кількість утвореного ГПЕБ майже незмінюється. Завдяки цьому факту можна підтвердити висунуте припущення про те, що АК впливає на реакцію окиснення

Таблиця 4

Окиснення етилбензолу у присутності бінарних каталітичних систем (МЗВ-ПАС). Р=4-4,5 МПа, Т=403 К. МЗВ – ацетат кобальта

Кат	Час, хв	С(ГПЕБ) моль/л	С(АФ) моль/л	С(МФК) моль/л	конверсія ЕБ	S (АФ)	S (МФК)	S (ГПЕБ)
АК	10	0,007	0,015	0,0018	0,29	62,29	7,85	29,86
	60	0,009	0,603	0,191	9,87	75,10	23,78	1,12
	180	0,017	0,875	0,124	12,49	86,15	12,18	1,67
	240	0,019	1,275	0,149	17,75	88,34	10,34	1,32
АК+ПГ	10	0,006	0,012	0,0006	0,22	65,39	3,61	31,00
	60	0,013	0,021	0,005	0,47	53,42	12,86	33,71
	180	0,017	0,05	0,008	0,91	66,89	10,23	22,88
	240	0,017	0,191	0,041	3,05	76,85	16,30	6,86
АК+Х	10	0,007	0,014	0,0014	0,28	62,50	6,25	31,25
	60	0,01	0,625	0,201	10,28	74,76	24,04	1,20
	180	0,022	0,953	0,196	14,40	81,38	16,74	1,88
	240	0,022	1,374	0,211	19,77	85,50	13,13	1,37

вступаючи у неї на стадії окиснення ГПЕБ, не реагуючи при цьому з етилбензолом. В той самий час дані одержані під час дослідження впливу системи АК – ПГ на процес окиснення демонструють вплив лігандного оточення на тільки на активність катализатора, але й на механізм його участі у реакції.

Застосування каталітичної системи АК – Х дозволяє досягти конверсії ЕБ 19%. Порівнюючи характер поведінки каталітичних систем НК-Х та АК-Х можна побачити, що вплив використання хромоксану у якості каталітичної добавки залишається незмінним, а саме – утворення активного каталітичного комплексу, що прискорює перебіг

реакції окиснення етилбензолу за основним маршрутом.

7. Висновки

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки та припущення:

1. Одержано нові експериментальні результати, які дозволили розв'язати конкретну науково-прикладну задачу – розробити високоефективні каталітичні системи для процесу рідиннофазного окиснення етилбензолу.
2. Створено нові селективні бінарні каталітичні системи для процесу рідиннофазного окиснення етилбензолу на основі нафтенату кобальту, ацетату кобальту та органічних модифікаторів різної природи – полігліколю, та хромоксану, які дозволяють покращити його техніко-економічні показники у порівнянні з промисловим способом за рахунок підвищення продуктивності процесу, селективності за цільовими продуктами і регулювання їх складу. У випадку застосування бінарної системи НК-ПГ продуктивність реакційного об'єму за ГПЕБ зростає на 90% у порівнянні з використанням індивідуального НК.
3. Одержано нові дані про вплив природи модифікатора, його кількісних характеристик та співвідношення компонентів в бінарних каталітичних системах. Показано, що застосування цих каталітичних систем веде до збільшення швидкості накопичення продуктів окиснення порівнянно з промисловими каталізаторами окиснення.

Література.

1. Мельник Ю.Р. Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану [Текст] / Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. // Доповіді АН України - №1 – 2001 – С. 154-157.
2. Мельник Ю.Р. Вплив полігліколів на каталітичне окиснення циклогексану [Текст] / Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія матеріалів та їхнє застосування. - №426 – 2001. – С. 91 – 94.
3. Емануель Н.М. Окисление этилбензола. (Модельная реакция). [Текст] / Емануель Н.М., Гал Д. – Москва: Наука, 1984 – 376 с.
4. Reutsky V.V. Influence of surface-active matters on ethylbenzene oxidation. [Текст] / Reutsky V.V., Melnyk Yu.R., Starchevsky V.L. // Book of abstract 14 th International Symposium on Homogeneous Catalysis. – 2010. – P. 201.
5. Haifeng Xiong Ruthenium promotion of Co/SBA catalysts with high cobalt loading for Fisher-Tropsch synthesis. [Текст] / Haifeng Xiong, Yuhua Zhang, Kongyong Liew, Jinlin Li // Fuel Processing Technology - 2009, 90 (2), pp. 237-246
6. Shanghong Zeng Bridging complexes of rare earth and cobalt cluster as catalyst precursor for Fisher-Tropsch synthesis. [Текст] / Shanghong Zeng, Dongping Du, Fenghua Bai, Haiquan Su // Journal of Rare Earths – 2011, 29 (4), pp. 349-353
7. Cancheng Guo Selective oxidation of ethylbenzene with air catalyzed by simple μ -oxo dimeric metalloporphyrins under mild conditions in the absence of additives. [Текст] / Cancheng Guo, Qingjing Peng, Qiang Liu // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2003, 192 (1-2), pp. 295-302
8. M. Arshadi Oxidation of ethylbenzene to acetophenone by a Mn catalyst supported on a modified nanosized $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixed-oxide in supercritical carbon dioxide. [Текст] / M. Arshadi, M. Ghiaci, A. Rahmadian, H. Ghaziaskar, A. // Applied Catalysis B: Environmental – 2012, 119–120, pp. 81–90
9. Xiao Gang Li Selective oxidation of ethylbenzene catalyzed by fluorinated metalloporphyrins with molecular oxygen. [Текст] / Xiao Gang Li, Jing Wang, Ren He // Chinese Chemical Letters - 2007, 18 (9), pp. 1053–1056
10. Ahmadreza Esmailbeig Synthesis, characterization and antitumor activity study of some cyclometalated organoplatinum(II) complexes containing aromatic N-donor ligands. [Текст] / Ahmadreza Esmailbeig, Hamidreza Samouei, Sedigheh Abedanzadeh, Zahra Amirghofran // Journal of Organometallic Chemistry - 2011, 696 (20), pp. 3135–3142